

(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl. 7
 B01J 37/02
 B01J 37/08

(11) 공개번호 특2001- 0091498
 (43) 공개일자 2001년10월23일

(21) 출원번호 10- 2000- 0013255
 (22) 출원일자 2000년03월16일

(71) 출원인 유연태
 대전 유성구 신성동 두레아파트 108동 805호

(72) 발명자 유연태
 대전 유성구 신성동 두레아파트 108동 805호

심사청구 : 있음

(54) 비다공성 산화물 담체를 이용한 이산화티탄 광촉매의 제조방법

요약

본 발명은 TiO_2 광촉매의 활용성 확대를 위한 저가형 광촉매 제조에 관한 것이다. TiO_2 광촉매의 활성은 TiO_2 미분체의 입경이 작을수록 큰 것으로 나타났기 때문에 10~20nm 이하의 미세한 분체가 제조되고 있다. 그러나, 이러한 미분체는 응집이 일어나기 쉬어 광촉매의 효율을 저하시키거나 용도를 제한하는 등의 문제를 야기시킨다. 따라서, 광촉매의 활용성을 고려하여 미립의 TiO_2 분말을 담체에 담지시켜 사용되고 있으며, 담체로서는 제올라이트 등과 같은 다공성 물질을 주로 사용하고 있다. 그러나, TiO_2 의 광촉매 반응은 빛이 닿는 곳에서만 일어나므로, 다공성 산화물을 담체로 사용하는 것은 그다지 바람직하지 못하며, 합성 제올라이트와 같은 다공성 물질은 가격이 비싸 광촉매의 가격을 상승시키는 요인이 되고 있다.

본 발명은 상기한 바와 같이 동작되는 종래의 기술의 문제점을 개선하기 위하여 창안된 것으로서, 제올라이트 광촉매의 담체를 규석, 실리카, 알루미나 등과 같은 비다공성 산화물 분체로 하며, 담체에 TiO_2 의 피복조건 및 열처리 조건을 정밀 제어하여 고활성이고 저가형인 TiO_2 광촉매의 제조 방법을 제공하는 것을 특징으로 한다.

대표도
 도 1

색인어
 광촉매, 이산화티탄, 비다공성 산화물 분체

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 규석분말을 담체로 한 TiO_2 피복 광촉매의 제조 공정도.

도 2는 규석분말을 담체로 한 TiO_2 피복 광촉매의 열처리 온도에 의한 아나타제형 TiO_2 의 결정입 크기 변화를 나타내는 X선 회절분석 결과.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 TiO_2 광촉매의 특성 개선에 관한 것으로, 좀더 상세하게는 규석, 실리카, 알루미나 등과 같은 비다공성 천연 광물의 분체 및 합성분체를 담체로 하여 담체의 표면에 결정입 크기가 미세한 아나타제형 TiO_2 를 피복한 광촉매의 제조에 관한 것이다.

광촉매 작용은 여러 가지의 반도체 물질에서 확인되고 있지만, 현재 가장 널리 사용되고 있는 것은 TiO_2 이다. 이것은 첫째, 태양광 또는 적당한 인공 광에 흡수되어 있는 자외선에 의해서 충분히 촉매활성을 나타내고, 둘째 화학적으로 안정하며, 셋째 환경 및 인체에 무해하며, 넷째 가격이 저렴하여 경제적이라는 이유 때문이다.

이러한 TiO_2 에는 아나타제(anatase)형, 루틸(rutile)형, 부루카이트(brookite)형의 3가지 종류의 결정구조가 있으며, 루틸형 TiO_2 는 공업용 도료 및 화장품 등에 널리 사용되고 있지만, 광촉매로서 적합한 것은 아나타제형 TiO_2 이다. 아나타제형 TiO_2 의 밴드 갭(band gap)은 3.2eV이며, 루틸형 TiO_2 의 밴드 갭은 3.0eV로, 아나타제형 쪽이 전도대의 위쪽에 있어 환원력이 강하고 산소를 더 쉽게 환원할 수 있기 때문이다. 아나타제형 TiO_2 는 찌든 때의 분해성, 방취, 항균, 수중 또는 공기중의 오염물질의 분해 및 제거 등의 기능을 가지고 있어 주로 환경정화분야에 응용할 수 있다.

광촉매로서 TiO_2 미분체를 이용할 경우, 미분체의 입경이 작을수록 광촉매 활성이 크기 때문에 10~ 20nm 이하의 미세한 분체가 사용된다. 그러나, 이러한 미분체는 응집이 일어나기 쉬어 광촉매의 효율을 저하시키거나 용도를 제한하는 등의 문제를 야기시킨다. 따라서, 미립의 TiO_2 분말을 담체에 담지시켜 사용하는 것이 일반적이다. 담체로서는 제올라이트 등의 다공성 물질이 주로 사용되고 있다. 그러나, TiO_2 의 광촉매 반응은 빛이 닿는 곳에서만 일어나므로, 다공성 산화물을 담체로 사용하는 것은 그다지 바람직하지 못하며, 합성 제올라이트와 같은 다공성 물질은 가격이 비싸 광촉매의 가격을 상승시키는 요인이 되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 바와 같이 동작되는 종래의 기술에 있어서, 광촉매의 담체를 다공성 물질이 아닌 규석, 실리카, 알루미나 등과 같은 저가형 비다공성 산화물 분체로 하고, 담체의 표면에 피복되는 TiO_2 의 광촉매 활성을 향상시키기 위해 TiO_2 의 피복 조건 및 열처리 조건의 정밀 제어에 의한 고활성 광촉매의 제조 방법을 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명을 첨부한 도면에 의거하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

도 1은 본 발명에 따른 TiO_2 광촉매의 제조 공정도를 도시한 것으로서, 광촉매의 담체로는 평균입경이 1~ 100 μm 인 규석, 실리카, 알루미나 등의 비다공성 산화물 분체를 사용하였고, TiO_2 의 피복을 위한 티탄의 공급원으로는 사염화티탄($TiCl_4$) 수용액, 황산티타늄($Ti(SO_4)_2$) 수용액, TNBT($(C_4H_9O)_4Ti$) 용액을 사용하였으며, 담체의 표면에 티타늄 수산화물을 형성시키기 위한 침전제로는 히드라진, 아황산나트륨, 포르말린, 수산화나트륨, 탄산수소암모늄 등을 사용하였다. 피복처리는 원료분말을 상기 희석액에 상온에서 분산하고 교반하면서, 침전제를 적하였다. 상기 티타늄 화합물의 희석액 농도는 0.01M에서 1M로 하였고, 0.1M에서 0.5M이 바람직하였다. 상기 침전제의 희석액 농도는 0.1M에서 10M로 하였고, 0.5M에서 5.0M이 바람직하였다. 피복처리 후 탈액, 세정하여 110°C에서 24시간 건조하였다.

이상에서와 같이 규석, 실리카, 알루미나 등의 비다공성 산화물 분체를 담체로 하여 티타늄의 수산화물의 피복 처리를 수행하였다. 티타늄 수산화물 피복 담체는 표면의 수산화물을 산화시키기 위해 300°C~ 700°C의 온도범위에서 1~ 10시간 동안 열처리하였고, 열처리 온도까지의 승온율은 5~ 50°C/min.으로 조절하였다. 열처리 온도로는 400°C~ 600°C가 바람직하였고, 열처리 시간은 승온율이 20°C/min.일 때 2~ 5시간이 적절하였다.

이상과 같이 합성된 광촉매의 활성은 질소산화물의 제거율로 평가하였다. 질소산화물의 제거율 측정을 위하여 광원으로는 254nm의 자외선을 사용하였고, 질소산화물의 공급원으로는 NO 표준가스를 사용하였고, 표준가스의 NO 농도는 200ppm (balance gas N₂) 이었다. 측정에 사용된 TiO₂ 피복 규석분말의 중량은 1g으로 하였고, 이 시료를 측정기 내의 시료대 위에 고르게 펼쳐 설치하였다. 제거율 측정전 측정기 내의 질소산화물의 농도는 3~ 4ppm이 되도록 조정하였으며, 질소산화물을 측정기에 투입한 후 7분과 15분 경과 후의 질소산화물 농도 변화를 관찰하였다. 질소산화물의 측정은 GASTEC(주)의 검시관을 사용하여 수행하였다. 또한, 담체의 표면에 생성된 TiO₂의 결정입 크기는 X선 회절피크의 반값폭으로부터 Sherrer 식을 이용하여 구하였다.

이상과 같은 방법으로 얻어지는 TiO₂의 결정입 크기는 9.5~ 19nm를 나타내었고, 도 2는 열처리 온도에 따른 아나타제형 TiO₂의 결정입 크기의 변화를 나타내는 X선 회절 실험 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이, 2θ 값이 25.25° 부근에서 나타나는 X선 회절 피크가 아나타제 TiO₂의 최대강도 피크인데, 그 반값폭이 열처리 온도가 상승할수록 감소한다. 이것은 열처리 온도의 상승에 따라 아나타제형 TiO₂의 결정입 크기가 증가하는 것을 보여 주는 결과이다. 광촉매의 활성은 열처리 온도가 500°C일 때 가장 큰 값을 나타내었으며, 이때 규석분말의 표면에 피복된 TiO₂의 결정입 크기는 약 10nm의 값을 보였다.

다음은 비교예와 실시예를 통하여 본 발명을 설명한다.

[실시예 1]

국내에서에서 생산되는 규석분말을 담체로 하여 피복형 TiO₂ 광촉매를 제조하였다. 규석분말의 평균입경은 15μm이었다. 규석분말 30g을 사염화티탄 0.2M과 염산 0.3M의 혼합 수용액에 혼탁하고, 약 300rpm의 속도로 교반하면서 침전제를 적하였다. 침전제로는 3M의 탄산수소암모늄 수용액을 이용하였다. 티타늄 수산화물이 피복된 고령토는 탈액 세정한 후 110°C에서 24시간 동안 건조하였다. TiO₂의 피복량은 규석분말 중량의 5%를 나타내었다.

티타늄 수산화물을 피복한 고령토는 표면의 수산화물을 산화시키기 위해 승온율 20°C/min.로 가열하여 400°C에서 3시간 동안 열처리하였다. 규석분말의 표면에 피복된 TiO₂의 결정입 크기는 9.5nm이었고, 질소산화물(NO) 제거율 측정은 TiO₂ 피복 규석분말 1g을 취하여 실시하였다. 질소산화물의 제거율은 측정장치에 질소산화물을 투입한 후 7분 경과했을 때 70%를 나타내었고, 15분 경과하게 되면 92.7%로 상승하였다.

[실시예 2]

규석분말 30g을 실시예 1에 표기한 동일한 방법으로 티타늄 수화물의 피복처리를 실시하였다. 티타늄 수산화물을 피복한 규석분말은 실시예 1과 같이 탈액, 세정 후 승온율 20°C/min.로 가열하여 500°C에서 3시간 열처리하였다. 규석분말의 표면에 피복된 TiO₂의 결정입 크기는 10.2nm이었고, 질소산화물의 제거율은 측정기에 질소산화물을 투입한 후 7분 경과했을 때 74%를 나타내었고, 15분 경과하게 되면 100%를 보였다.

[실시예 3]

규석분말 30g을 실시예 1에 표기한 동일한 방법으로 티타늄 수화물의 피복처리를 실시하였다. 티타늄 수산화물을 피복한 규석분말은 실시예 1과 같이 탈액, 세정 후 승온율 20°C/min.로 가열하여 600°C에서 3시간 열처리하였다. 규석분말의 표면에 피복된 TiO₂의 결정입 크기는 12.4nm이었고, 질소산화물의 제거율은 측정기에 질소산화물을 투입한 후 7분 경과했을 때 60%를 나타내었고, 15분 경과하게 되면 95%를 보였다.

[실시예 4]

규석분말 30g을 실시예 1에 표기한 동일한 방법으로 티타늄 수산화물의 피복처리를 실시하였다. 티타늄 수산화물을 피복한 규석분말은 실시예 1과 같이 탈액, 세정 후 승온을 20°C/min.로 가열하여 700°C에서 3시간 열처리하였다. 규석분말의 표면에 피복된 TiO_2 의 결정입 크기는 19.0nm이었고, 질소산화물의 제거율은 측정기에 질소산화물을 투입한 후 7분 경과했을 때 57%를 나타내었고, 15분 경과하게 되면 87%를 보였다.

[비교예 1]

시판품인 일본 이시하라산업(주)의 TiO_2 분말(제품명:ST- 01) 광촉매를 이용하여 질소산화물 제거율 실험을 실시하였다. 이시하라산업(주)에서 생산하는 TiO_2 광촉매의 결정입 크기는 약 7nm이고, 우수한 광촉매로 알려져 있다. 시료의 양은 실시예의 TiO_2 피복량과 동일하게 하기 위하여 0.05g으로 하였다. 질소산화물의 제거율은 측정기에 질소산화물을 투입한 후 7분 경과했을 때 75%를 나타내었고, 15분 경과하게 되면 100%를 보여, 실시예 2와 거의 동일한 결과를 보였다.

발명의 효과

본 발명은 비다공성 산화물 분체를 담체로 하기 때문에 광촉매의 제조단가가 낮아지는 효과가 있으며, 산화물 분체에 피복된 티타늄수산화물의 피복조건 및 열처리 조건을 제어하여 피복 TiO_2 의 결정입의 크기를 9 ~ 20nm까지 조절할 수 있었고, 질소산화물의 제거능은 시판되고 있는 일본의 이시하라사업(주)의 제품(ST- 01)과 동등한 수준을 보여 주어, 활성이 높은 광촉매의 제조가 가능하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

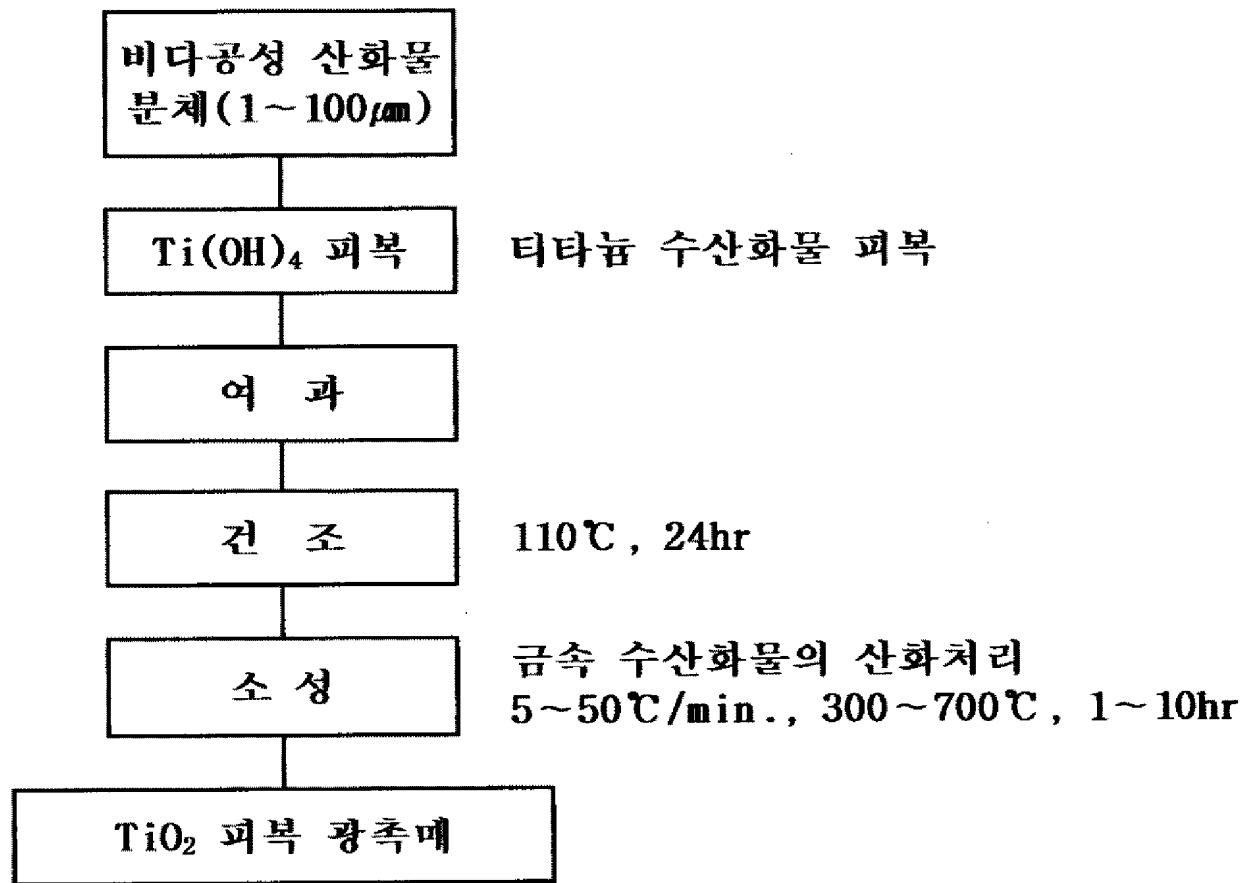
규석, 실리카, 알루미나 등과 같은 비다공성 산화물 분체를 담체로 하고, 상기 분말인 담체를 티타늄 화합물 희석액에 상온에서 분산하고 교반하면서 침전제를 적하하여 담체의 표면에 티타늄 수산화물을 형성시킨 후 탈액, 세정하여 110°C에서 24시간 건조하고, 상기 티타늄 수산화물을 산화시키기 위하여, 열처리 온도까지의 승온율을 5~ 50°C/min.으로 조절하고, 300°C~ 700°C의 온도범위에서 1~ 10시간 동안 열처리하여 소성시키는 것을 특징으로 하는 광촉매 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 티타늄 화합물은 사염화티탄($TiCl_4$) 수용액, 황산티타늄($Ti(SO_4)_2$) 수용액 또는 TNBT((C_4H_9O)₄Ti) 용액으로 하되 희석액의 농도는 0.01M ~ 1.0M로 하며, 침전제는 히드라진, 아황산나트륨, 포르말린, 수산화나트륨 또는 탄산수소암모늄을 사용하되 희석액의 농도는 0.1M ~ 10.0M로 하는 광촉매 제조방법.

도면

도면 1



도면 2

